

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-329702

(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.Cl.

C08C 19/00

C08C 19/06

(21)Application number : 05-121636

(71)Applicant : KAO CORP

SUMITOMO RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 24.05.1993

(72)Inventor : TANAKA YASUYUKI

ICHIKAWA NAOYA

SAKAKI TOSHIAKI

HIOKI YUICHI

HAYASHI MASA HARU

(54) MODIFIED NATURAL RUBBER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a modified natural rubber which is obtd. at a high modification efficeiny, hence exhibits an excellent modification effect, and is useful as measures against allergy.

CONSTITUTION: After the content of protein in a natural rubber is reduced to a nitrogen content of 0.10wt.%, the rubber is modified e.g. by graft copolymn., epoxidation, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3294903

[Date of registration]

05.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329702

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 C 19/00	M F Y			
19/06	M G D			

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-121636

(22) 出願日 平成5年(1993)5月24日

(71) 出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(71) 出願人 000183233
住友ゴム工業株式会社
兵庫県神戸市中央区臨浜町3丁目6番9号

(72) 発明者 田中 康之
東京都八王子市打越町1481-184

(72) 発明者 市川 直哉
兵庫県明石市魚住町清水41番地の1 住友
ゴム魚住家

(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質天然ゴムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】天然ゴム中の蛋白質を窒素含有率において0.10重量%以下まで除去した後、この天然ゴムを改質して得られる改質天然ゴムである。改質にはグラフト共重合、エポキシ化などが含まれる。

【効果】高い改質効率を有するので、すぐれた改質効果を示し、またアレルギー対策としても有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】改質された天然ゴムであって、この天然ゴム中の蛋白質が窒素含有率において0.10重量%以下であることを特徴とする改質天然ゴム。

【請求項2】改質された天然ゴムであって、この天然ゴム中の蛋白質が窒素含有率において0.05重量%以下であることを特徴とする改質天然ゴム。

【請求項3】改質された天然ゴムであって、この天然ゴム中の蛋白質が窒素含有率において0.02重量%以下であることを特徴とする改質天然ゴム。

【請求項4】改質された天然ゴムであって、この天然ゴム中の蛋白質が、赤外線吸収スペクトルにおいて 3280 cm^{-1} の吸収が認められない程度まで除去されていることを特徴とする改質天然ゴム。

【請求項5】不飽和結合を有する有機化合物をグラフト共重合した天然ゴムであって、この天然ゴム中の蛋白質が窒素含有率において0.10重量%以下であることを特徴とするグラフト共重合天然ゴム。

【請求項6】エポキシ化された天然ゴムであって、この天然ゴム中の蛋白質が窒素含有率において0.10重量%以下であることを特徴とするグラフト共重合天然ゴム。

【請求項7】天然ゴムラテックス中の蛋白質を、窒素含有率において0.10重量%以下となるまで除去した後、この天然ゴムを改質することを特徴とする改質天然ゴムの製造方法。

【請求項8】天然ゴムラテックス中の蛋白質を、窒素含有率において0.10重量%以下となるまで除去した後、この天然ゴムに不飽和結合を有する有機化合物をグラフト共重合させることを特徴とするグラフト共重合天然ゴムの製造方法。

【請求項9】天然ゴムラテックス中の蛋白質を、窒素含有率において0.10重量%以下となるまで除去した後、この天然ゴムをエポキシ化することを特徴とするエポキシ化天然ゴムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、実質的に蛋白質を含有しない脱蛋白天然ゴムを用いた改質天然ゴムおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来より、天然ゴムは、自動車用タイヤ、ベルト、接着剤などの工業用品から手袋などの家庭用品まで幅広く利用されている。天然ゴムは加硫ゴムとして優れた機械的性質を有するほか、合成ゴムと比較して格段に優れた生ゴム強度（グリーンストレングス）を有している。そのため、天然ゴムは混練、シーティングおよび各種成形工程における加工性に優れている。また、ラテックスにおいても凝固時のゲル強度が大きいと、皮膜成形が容易で

あるため、コンドーム、手術用手袋や各種カテーテルなど各種製品として製造供給されてきた。

【0003】しかし、天然ゴムは、ガス透過性に優れたブチルゴムや耐油性に優れたニトリルゴムのような特殊な性質を有する合成ゴムとは競合できない。そのため、天然ゴムの有する機械的性質や皮膜形成能などの優れた特性を保持したまま、他のゴム特性を付与するために天然ゴムの改質が行われてきた。改質としては、不飽和結合を有する有機化合物のグラフト共重合、エポキシ化などが知られている。不飽和結合を有する有機化合物のグラフト共重合には、メタクリル酸メチル、スチレン、アクリロニトリル等がモノマーとして使用されており、とくに天然ゴムにメタクリル酸メチルをグラフト共重合したものは「MGラテックス」として市販されている。

【0004】天然ゴムに対するこれらの改質は、コスト、取扱いの容易さなどから、一般に界面活性剤で安定化したラテックス状態で行われるが、場合により固形ゴム、ゴム溶液中などでも行われる。しかし、通常の天然ゴムラテックス中には、蛋白質などの非ゴム成分が5%程度存在する。また、市販の濃縮ラテックスにも約3%の非ゴム成分が存在する。そのため、これらの非ゴム成分、とくに蛋白質が天然ゴムの改質を阻害する原因となり、例えばグラフト共重合の場合には、グラフト率およびグラフト効率が低下し、高い改質効果が得られないという問題がある。

【0005】一方、近時、天然ゴム製品を使用した手術用手袋や各種カテーテル、麻酔用マスク等の医療用具が原因で患者が呼吸困難、アナフィラキシー様症状（血管性浮腫、じんましん、虚脱、チアノーゼ等）を起こすことが米国で報告された。また、アレルギーの既往症をもつ女性が天然ゴムからつくった家庭用ゴム手袋を使用した際、手の痛み、じんましん、眼の周囲の血管性浮腫が現れた等の症例も報告されている。

【0006】その原因としては、天然ゴム中の蛋白質であろうと推測されている。そのため、天然ゴム製品中の蛋白質量を除去することが求められている。このような問題は天然ゴム製品だけでなく、これを改質した改質ゴムにおいても生じうるものである。さらに、天然ゴムには、天然物に特有の産地、産出時期等の違いにより原料特性が安定しないと言う欠点があった。その原因となっているのは非ゴム成分であるため、非ゴム成分を除去することにより、加硫特性の不安定さがなくなり、合成ゴムと同様に品質が安定した原料ゴムとなり、改質天然ゴムの機械特性の精度向上に役立つ。

【0007】脱蛋白処理を施した天然ゴムとしては、クレープH、クレープG、クレープCDなどが実際に市販されている。一般に、天然ゴムの蛋白質含有量は通常ケールダール法によって決定される窒素含有率の6.3倍量で表されてきた。本発明者らが調査したところによると、新鮮な天然ゴムラテックス（フィールドラテック

ス)の窒素含有率は約0.5-0.8重量%、市販の精製ラテックスおよび生ゴム(スモークドシートゴム)では約0.3重量%以上である。また、従来の脱蛋白天然ゴムでは、蛋白質含有量は大幅に低下しているものの、最も蛋白質含有量が少ないクレープCDでも窒素含有率は約0.11重量%であり、脱蛋白は完全ではなく、そのため改質の効率を高めることができず、またアレルギー対策としても不十分な材料であった。

【0008】本発明の主たる目的は、高効率で改質された改質天然ゴムおよびその製造方法を提供することである。本発明の他の目的は、アレルギーを起こさない改質天然ゴムおよびその製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段および作用】上記課題を達成するための本発明の改質天然ゴムは、天然ゴム中の蛋白質が窒素含有率において0.10重量%以下まで除去された天然ゴムを改質したものである。また、本発明の改質天然ゴムの製造方法は、天然ゴムラテックス中の蛋白質を、窒素含有率において0.10重量%以下となるまで除去した後、この天然ゴムを改質することを特徴とする。

【0010】このように、窒素含有率が0.10重量%以下まで脱蛋白処理された天然ゴムを使用することにより、天然ゴムの改質を効率よく行うことが可能となり、高い改質効果が得られる。本発明の改質天然ゴムには、上記のように脱蛋白した天然ゴムに不飽和結合を有する有機化合物をグラフト共重合させたもの、エポキシ化を行ったものが含まれる。

【0011】また、改質する天然ゴムは、蛋白質量が窒素含有率で0.05重量%以下であるのがより好ましく、とくに0.02重量%以下が好ましい。一般に、天然ゴムは、分子量がそれぞれ100万~250万の高分子量成分と10万~20万の低分子量成分との混合体であることが知られている。高分子量成分は、低分子量成分が天然ゴムに含まれているアブノーマル基(主にペプチド分子)を介して相互に結合し分枝したものと推測されている。本来の生合成で生成したと考えられる低分子量ゴムの分子量を仮に10万としたとき、この低分子量ゴム1分子に、分子間結合に介在するペプチド分子が1分子即ち窒素原子(原子量14)が1原子結合したときの窒素含量は0.014%である。この量に相当する窒素は除去されずに残ると考えられる。したがって、不可避免的に約0.02%程度以下の窒素含量は残存するため、窒素含有率が0.02%以下のレベルまで除去された天然ゴムは、ほぼ完全に蛋白質が除去されていると判断される。

【0012】また、本発明において、ほぼ完全に脱蛋白された天然ゴムは、赤外線吸収スペクトルにおいてポリペプチドに特有な3280cm⁻¹の吸収が認められないものである。従って、蛋白質が除去されたことをより正確

に確認するためには、赤外線吸収スペクトルによる分析手法の採用が望ましい。本発明における脱蛋白された天然ゴムとしては、先に本出願人らが提案した脱蛋白天然ゴム(特願平4-208754号および同4-208755号)があげられる。このような脱蛋白天然ゴムは、ラテックスに蛋白質分解酵素またはバクテリアを添加して蛋白質を分解させる方法か、あるいは石鹸などの界面活性剤により繰り返し洗浄する方法により製造することができる。とくに、先に本出願人らが提案した、蛋白質分解酵素と界面活性剤とで同時または順次に処理する方法(特願平4-208756号~同4-208758号)により製造されたものが、より好適に使用される。

【0013】脱蛋白天然ゴムを得るための出発原料となるラテックスは、市販のアンモニア処理ラテックスおよびフィールドラテックスのいずれをも使用することができる。前記蛋白質分解酵素としては、特に限定されず、細菌由来のもの、糸状菌由来のもの、酵母由来のものいずれでも構わないが、これらの中では細菌由来のプロテアーゼを使用するのが好ましい。

【0014】また、界面活性剤としては、例えば陰イオン性界面活性剤および/または非イオン性界面活性剤が使用可能である。陰イオン性界面活性剤には、例えばカルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エステル系、リン酸エステル系などの界面活性剤がある。また、非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンエーテル系、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂肪酸エステル系、アルキルポリグリコシド系などが好適に使用される。

【0015】蛋白質分解酵素で天然ゴムラテックス中の蛋白質を分解させるには、蛋白質分解酵素をフィールドラテックスまたはアンモニア処理ラテックスに約10~0.001重量%の割合で添加するのがよい。酵素による処理時間としては特に限定されないが、数分から1週間程度処理を行うことが好ましい。また、ラテックスは攪拌しても良いし、静置でもかまわない。また、必要に応じて温度調節を行っても良く、適当な温度としては、5℃~90℃、好ましくは20℃~60℃ある。処理温度が90℃を超えると酵素の失活が早く、5℃未満では酵素の反応が進行し難くなる。

【0016】界面活性剤によるラテックス粒子の洗浄方法としては、例えば酵素処理を完了したラテックスに界面活性剤を添加し遠心分離する方法が好適に採用できる。その際、界面活性剤はラテックスに対して0.001~10重量%の範囲で添加するのが適当である。また、遠心分離に代えて、ラテックス粒子を凝集させて分離する洗浄方法を採用することもできる。遠心分離は1回ないし数回行えばよい。また、天然ゴムを洗浄する際に、合成ゴムまたは合成ゴムラテックスを組み合わせることもできる。

【0017】本発明における改質天然ゴムのうち、不飽

和結合を有する有機化合物をグラフト共重合させたグラフト共重合体は、不飽和結合を有する有機化合物を脱蛋白天然ゴムのラテックスに加え、適当な重合開始剤を加えて反応させることにより得られる。不飽和結合を有する有機化合物としては、例えばメタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸やアクリル酸またはその誘導体、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、アクリルアミド、ビニルピロリドン等のグラフト共重合可能なモノマーがあげられる。不飽和結合を有する有機化合物のラテックスへの添加に際しては、あらかじめラテックス中に乳化剤を加えておくか、あるいは不飽和結合を有する有機化合物を乳化した後、ラテックスに加える。乳化剤としては、とくに限定されないが、ノニオン系の界面活性剤が好適に使用される。

【0018】不飽和結合を有する有機化合物の添加量は、通常、脱蛋白天然ゴム100重量部に対して5~100重量部、好ましくは10~50重量部である。ビニルモノマーの添加量がこの範囲を超えるとホモポリマーの生成が増加してしまいグラフト効率が低下し、逆にこの範囲を下回るときは不飽和結合を有する有機化合物のグラフト量が少なくなり改質効果が小さくなり、いずれも好ましくない。

【0019】重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸カリウムなどの過酸化物があげられ、とくにレドックス系の重合開始剤を使用するのが重合温度を低減させる上で好ましい。かかるレドックス系の重合開始剤において、過酸化物と組み合わせられる還元剤としては、例えばテトラエチレンペンタミン、メルカプタン類、酸性亜硫酸ナトリウム、還元性金属イオン、アスコルビン酸などがあげられる。レドックス系の重合開始剤における好ましい組み合わせ例としては、tert-ブチルハイドロパーオキシドとテトラエチレンペンタミン、過酸化水素と Fe^{2+} 塩、 K_2SO_8 と NaHSO_3 などがある。

【0020】重合開始剤の添加量は、不飽和結合を有する有機化合物100モルに対して0.3~10モル%、好ましくは0.5~1モル%である。これらの成分を反応容器に仕込み、30~80℃で2~10時間反応を行わせることにより、グラフト共重合体得られる。使用する脱蛋白された天然ゴムはラテックス状態のものでもよく、ゴム溶液や固形ゴムであってもよい。

【0021】かくして得られる脱蛋白天然ゴムのグラフト共重合体は、高いグラフト率（主鎖ポリマーの重量に対するグラフト重合したモノマーの重量の割合をいい、通常15~25%程度）とグラフト効率（モノマーの全重合重量に対するグラフト重合したモノマーの重量の割

合をいい、通常40~60%程度）を有するため、強度を維持したまま接着性などの特性にすぐれ、従って接着材などの用途に好適に使用できる。

【0022】本発明における脱蛋白天然ゴムのエポキシ化は、有機過酸を用いて行われる。有機過酸としては、例えば過安息香酸、過酢酸、過ギ酸、過フタル酸、過プロピオン酸、トリフルオロ過酢酸、過酪酸などがあげられる。これらの有機過酸はラテックスに直接添加してもよいが、有機過酸を形成する2成分をラテックスに加え、生成した有機過酸がラテックス中の天然ゴムと反応させるようにするのが好ましい。例えば、過ギ酸を生成させる場合はギ酸および過酸化水素を順次加えればよい。また、過酢酸の場合には、氷酢酸および過酸化水素を順次加えて反応させればよい。

【0023】有機過酸の添加量は、通常、脱蛋白天然ゴム100重量部に対して10~100重量部、好ましくは20~70重量部である。有機過酸を生成する2成分を加える場合も、生成する有機過酸がこの範囲内にあるように添加量を調整する。有機過酸の添加量が前記範囲を超える場合は副反応などにより物性の低下が大きくなり、逆に前記範囲を下回る場合は改質効果が小さくなり、いずれも好ましくない。

【0024】ラテックスにこれらの有機過酸またはその反応成分を加えるに先立って、ラテックスには、ノニオン系などの乳化剤を加え、かつラテックスのpHを中性付近である約5~7に保って安定化しておくのが好ましい。エポキシ化反応は、通常、温度30~60℃で3~10時間反応させることによって行われる。

【0025】使用する脱蛋白天然ゴムは、前記グラフト化と同様に、ラテックス状態のものでもよく、ゴム溶液や固形ゴムで行うこともできる。かくして得られる脱蛋白天然ゴムのエポキシ化物は、高いエポキシ化率（不飽和結合のエポキシ基への変化率をいい、通常50~70%程度）を有するため、強度を維持したまま耐油性、耐ガス透過性などの特性にすぐれ、従ってホース、タイヤのインナーライナーなどの用途に好適に使用できる。

【0026】

【実施例】以下、参考例および実施例をあげて本発明の改質天然ゴムを説明する。

参考例1

蛋白分解酵素としてノボルディスクバイオインダストリー（株）のアルカラゼ2.0M、天然ゴムラテックスはソクテック社（マレーシア）の固形ゴム分60.2%のものを使用した。

【0027】天然ゴムラテックス15mlを200mlの蒸留水で希釈し、0.12%のナフテン酸ソーダで安定化した。リン酸二水素ナトリウムを添加してpHを9.2に調整した。アルカラゼ2.0Mを0.78gを10mlの蒸留水に分散させた後、前記希釈天然ゴムラテックスに加えた。さらに、pHを9.2に再調整し

た後、37℃で24時間維持した。酵素処理を完了したラテックスにノニオン系界面活性剤である「エマルゲン810」（花王株式会社製の商品名）を1%の濃度で添加し、11,000rpmで30分間遠心分離した。生じたクリーム状留分を1%の「エマルゲン810」（前出）を含む蒸留水200mlに再分散させ、再度遠心分離した。この作業を3回繰り返した後、クリームの分散液の所定量を蒸留水に分散して脱蛋白ゴムラテックスを得た。

【0028】脱蛋白ゴムラテックスをガラス板上に流延し、室温で乾燥させ、得られたフィルムを減圧下室温で乾燥した。得られたフィルムの窒素含有率をRRIM試験法（Rubber Research Institute of Malaysia(1973). 'SMR Bulletin No.7'）によって分析した。また、赤外線吸収スペクトルは、KBrディスク上にフィルムを成形しJASCO 5300フーリエ変換赤外線分光器によって吸光度を測定した。

【0029】その結果、得られた固形ゴムの窒素含有率は0.008%以下であり、また3320cm⁻¹の短鎖ペプチドあるいはアミノ酸の吸収は存在するが3280cm⁻¹の高分子ポリペプチドの吸収は検出できなかった。

参考例2

天然ゴムラテックスにはガスリー社（マレーシア）の高アンモニアタイプの市販ラテックスを使用した。固形ゴム分62.0%であった。

【0030】0.12%のナフテン酸ソーダ水溶液で上記天然ゴムラテックスを固形ゴム分が10重量%になるよう希釈した。燐酸二水素ナトリウムを添加してpHを9.2に調製した上、アルカラーゼ2.0Mをゴム分10gに対して0.87gの割合で加えた。さらに、pHを9.2に再調製した後、37℃で24時間維持した。

【0031】酵素処理を完了したラテックスにノニオン系界面活性剤である「エマルゲン810」（前出）の1%水溶液を加えてゴム分濃度を8%に調整し、11,000rpmで30分間遠心分離した。生じたクリーム状留分を「エマルゲン810」（前出）の1%水溶液で分散させ、ゴム分濃度が約8%になるように調整した上で再度遠心分離をした。さらに遠心分離操作を一度繰り返した後、得られたクリームを蒸留水に分散し固形ゴム分60%の脱蛋白ゴムラテックスを調製した。

【0032】このラテックスから得られた生ゴムの窒素量は0.05%であり、その赤外線吸収スペクトルには3320cm⁻¹の吸収は存在するが3280cm⁻¹の吸収は認められなかった。

参考例3

参考例2と同様にして、酵素処理を完了したラテックスにノニオン系界面活性剤である「エマルゲン810」（前出）の1%水溶液を加えてゴム濃度を8%に調整

し、11000rpmで30分間遠心分離した。得られたクリームを蒸留水に分散し、固形ゴム分60%の脱蛋白ゴムラテックスを調製した。

【0033】このラテックスから得られた生ゴムの窒素量は0.1%であり、その赤外線吸収スペクトルには3320cm⁻¹の吸収は存在するが3280cm⁻¹の吸収は認められなかった。

実施例1（グラフト共重合した天然ゴムの製造）

攪拌棒、滴下漏斗、窒素導入管およびコンデンサーを備えた4つ口フラスコに参考例1で得た脱蛋白天然ゴムのラテックス（固形分60%）300gを投入し、窒素雰囲気下でゆっくりと攪拌しながら、蒸留水250mlに溶解したノニオン系乳化剤（花王株式会社製の「エマルゲン930」）0.92gを一度に加えた。次に、メタクリル酸メチル91.6gを加え、数秒間激しく攪拌してそれぞれの薬品をよく混合させた。ついで、蒸留水50mlに溶かした重合開始剤tert-ブチルハイドロパーオキシサイド1.43gとテトラエチレンペンタミン15.0gとを加え、30℃で3時間反応させた。反応後のラテックスは凝固していたので、石油エーテルで抽出を行った後、アセトンとメタノールの2:1混合溶媒で抽出することにより、未反応天然ゴム、ホモポリマーおよびグラフト共重合体を分離した。これらはFT-IR, NMRでそれぞれ単独であることを確認した。

実施例2〜3（グラフト共重合した改質天然ゴムの製造）

参考例2で得た脱蛋白ゴムラテックス（固形分60%）および参考例3で得た脱蛋白ゴムラテックス（固形分60%）をそれぞれ使用したほかは、実施例1と同様にしてグラフト共重合体を得た。

比較例1（グラフト共重合した天然ゴムの製造）

ガスリー社（マレーシア）から入手したHAタイプのラテックスを30%濃度に希釈後、遠心分離により60%に濃縮した。これによって得られた窒素含有率が0.16%である天然ゴムのラテックス（固形分61%）を使用したほかは、実施例1と同様にしてグラフト共重合体を得た。

比較例2（グラフト共重合した天然ゴムの製造）

ガスリー社（マレーシア）から入手した、窒素含有率が0.34%である天然ゴムのラテックス（固形分61%）を使用したほかは、実施例1と同様にしてグラフト共重合体を得た。

【0034】各実施例および比較例で得たグラフト共重合体について、重合度を評価するグラフト率およびグラフト効率を次式で求めた。

【0035】

【数1】

$$\text{グラフト率} = \frac{\text{グラフト重合したモノマーの重量 (g)}}{\text{主鎖ポリマーの重量 (g)}} \times 100$$

$$\text{グラフト効率} = \frac{\text{グラフト重合したモノマーの重量 (g)}}{\text{モノマーの全重合重量 (g)}} \times 100$$

【0036】得られたグラフト率およびグラフト効率を、使用した各天然ゴムの窒素含有率と共に表1に示す。

* 【0037】

【表1】

*

	窒素含有率 (%)	グラフト率 (%)	グラフト効率 (%)
実施例1	0.008	33.4	66.2
実施例2	0.05	32.5	65.4
実施例3	0.10	26.5	62.7
比較例1	0.16	22.4	59.1
比較例2	0.34	21.2	59.4

【0038】表1から、蛋白質が窒素含有率で0.10%以下に低減された実施例では、窒素含有率が高い比較例に比べて、グラフト率およびグラフト効率に優れていることがわかる。

実施例4（エポキシ化された天然ゴムの製造）
攪拌棒、滴下漏斗およびコンデンサーを備えた3つ口フラスコに参考例1で得た脱蛋白天然ゴムのラテックス（固形分60%）300gを投入した。ついで、蒸留水300mlに溶解したノニオン系乳化剤（花王株式会社製の「エマルゲン106」）5.4gをゆっくりと攪拌しながら加えた。次に、酢酸を加えて、pHを中性に調整し、40℃に加熱し、攪拌しながら30.6gのギ酸を加えた。さらに、50℃に加熱し、20分で166.8gの過酸化水素（39%水溶液）を加え、その後室温で5時間反応させてエポキシ化ゴムを得た。

実施例5～6（エポキシ化された天然ゴムの製造）
参考例2で得た脱蛋白ゴムラテックス（固形分60%）および参考例3で得た脱蛋白ゴムラテックス（固形分60%）をそれぞれ使用したほかは、実施例4と同様にしてエポキシ化ゴムを得た。

比較例3（エポキシ化された天然ゴムの製造）
ガスリー社（マレーシア）から入手した、窒素含有率が0.16%である天然ゴムのラテックス（固形分61%）を使用したほかは、実施例1と同様にしてエポキシ化ゴムを得た。

比較例4（エポキシ化ゴムの製造）
ガスリー社（マレーシア）から入手した、窒素含有率が0.34%である天然ゴムのラテックス（固形分61%）を使用したほかは、実施例1と同様にしてエポキシ化ゴムを得た。

*

※【0039】各実施例および比較例で得られたエポキシ化ゴムのエポキシ化率は、FT-IR, ¹³C-NMRを用いて測定した。測定はChemical Demonstration of the Randomness of Epoxidized Natural Rubber, Br. Polym. J. 1984, 16, 134 (Davey et al.) に従って行い、かつ反応速度を比較するために、3時間後の二重結合のエポキシ化率を測定した。その結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

	窒素含有率 (%)	エポキシ化率 (%)
実施例4	0.008	35.2
実施例5	0.05	33.1
実施例6	0.10	28.6
比較例3	0.16	24.3
比較例4	0.34	24.2

【0041】表2から、蛋白質が窒素含有率で0.10%以下に低減された実施例では、窒素含有率が高い比較例に比べて、エポキシ化率が高いことがわかる。

【0042】

【発明の効果】本発明の改質天然ゴムおよびその製造方法によれば、蛋白質が窒素含有率で0.10重量%以下の天然ゴムを使用して、グラフト共重合、エポキシ化などの改質を行ったものであるため、高い改質効率を有し、従って優れた改質効果が得られるという効果がある。また、本発明の改質天然ゴムは蛋白質が実質的に除去されているので、アレルギー対策としても有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 榊 俊明
兵庫県加古川市尾上町養田1314番地の1

(72)発明者 日置 祐一
和歌山県和歌山市六十谷1293-7

(72)発明者 林 正治
和歌山県和歌山市榎原133-5